

Систематика и дизайн материалов

- Классификация функциональных неорганических материалов.
- Физико-химические принципы конструирования новых материалов.
- Структурная иерархия материалов.
- Особенности создания материалов на основе диссипативных структур.
- Важнейшие проблемы науки о материалах.

Приоритеты

Приоритетные направления развития науки, технологий и техники РФ (выборка, ПЕРСТ, том 9, выпуск 17, 15 сентября 2002: <http://perst.issph.kiae.ru/Inform/perst/index.htm>)

- Информационно-телекоммуникационные технологии и электроника.
- Космические и авиационные технологии.
- Новые материалы и химические технологии.
- Новые транспортные технологии.
- Перспективные вооружения, военная и специальная техника.
- Производственные технологии.
- Технологии живых систем.
- Экология и рациональное природопользование
- Энергосберегающие технологии.

Перспективные технологии

- *Высокопроизводительные вычислительные системы.*
- *Информационно-телекоммуникационные системы.*
- *Компьютерное моделирование.*
- *Лазерные и электронно-ионно-плазменные технологии.*
- *Материалы для микро- и нанoeлектроники.*
- *Мембранные технологии.*
- *Микросистемная техника.*
- *Мониторинг окружающей среды.*
- *Нетрадиционные возобновляемые экологически чистые источники энергии и новые методы ее преобразования и аккумулирования.*
- *Опто-, радио- и акустоэлектроника, оптическая и сверхвысокочастотная связь.*
- *Прецизионные и нанометрические технологии обработки, сборки, контроля.*
- *Синтез лекарственных средств и пищевых добавок.*
- *Синтетические сверхтвердые материалы.*
- *Технологии на основе сверхпроводимости.*
- *Экологически чистый и высокоскоростной наземный транспорт.*
- *Элементная база микроэлектроники, нанoeлектроники и квантовых компьютеров.*
- *Базовые и критические военные и специальные технологии.*

Перспективные керамические материалы

(Advanced Ceramics for Development of Healthy Living World)

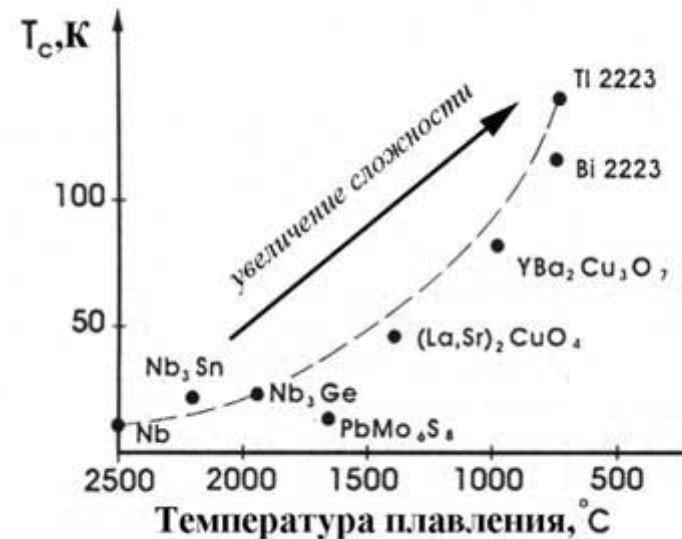
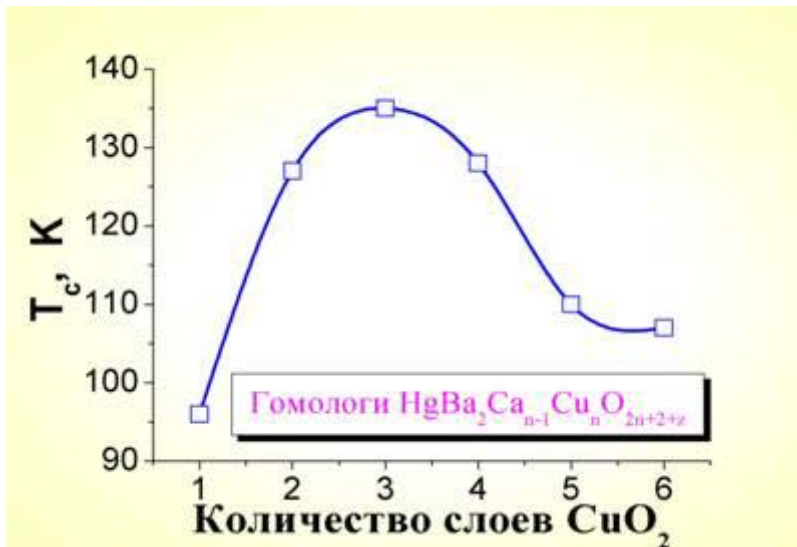
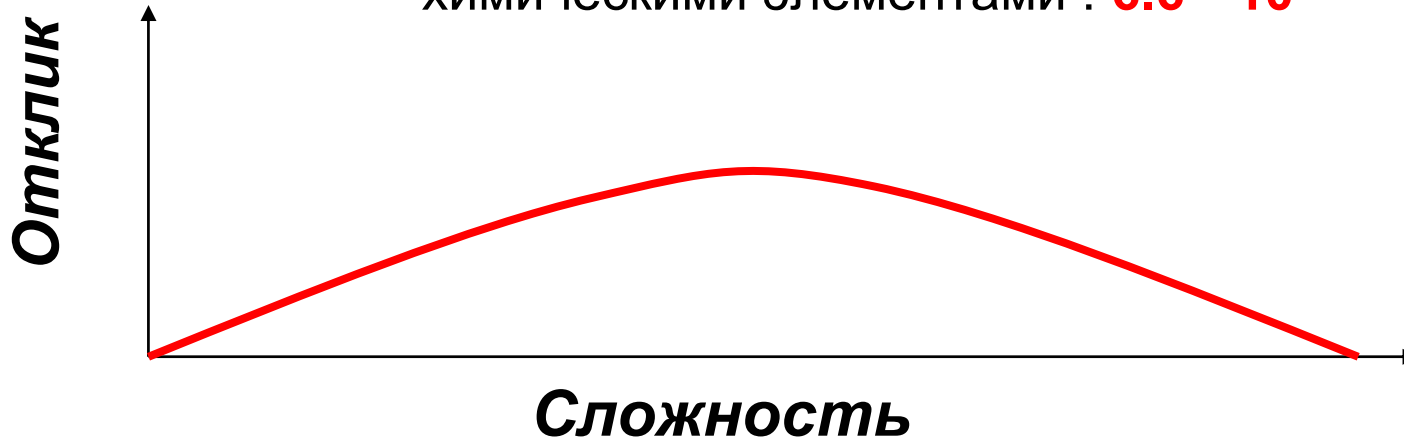
- Твердофазные электролиты и электродные материалы (топливные ячейки, источники тока, сенсоры, кардиохирургия, электрический транспорт, сотовые телефоны)
- Новые оптоволоконные стекла (проект транстихоокеанского волоконного кабеля)
- Материалы на основе нитрида кремния (автомобильные двигатели и пр.)
- Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП томографы, системы генерации, хранения и передачи энергии, поезда на магнитной подушке, сверхбыстрые компьютеры, ядерные реакторы и пр.)
- Материалы со сверхвысокими температурами плавления на основе HfC_2 (новые высокотемпературные технологические процессы)
- Наноматериалы (сверхтвердые композиционные материалы, молекулярные компьютеры и пр.)

Основные принципы

1. Принцип **периодичности**
2. Принципы **физико-химического анализа**
3. Принцип **ограничения** числа независимых параметров состояния
4. Принцип **разупорядочения** и непостоянства состава твердофазных соединений
5. Принцип **усложнения** состава
6. Принцип химической и гранулометрической **однородности**
7. Принцип **эквивалентности** источников беспорядка
8. Принцип **одинакового эффекта** различных физико-химических воздействий
9. Принцип **неравноценности** объема и поверхности
10. Принцип «**топохимической памяти**»
11. Принцип метастабильного **многообразия**

Химическая сложность

Количество систем, образуемых 80
химическими элементами : $6.6 \cdot 10^{23}$



СВОЙСТВА

$$= F \{ \text{Структура} = f(\text{процессы}) \}$$

Термодинамика

Кинетика

Химические взаимодействия

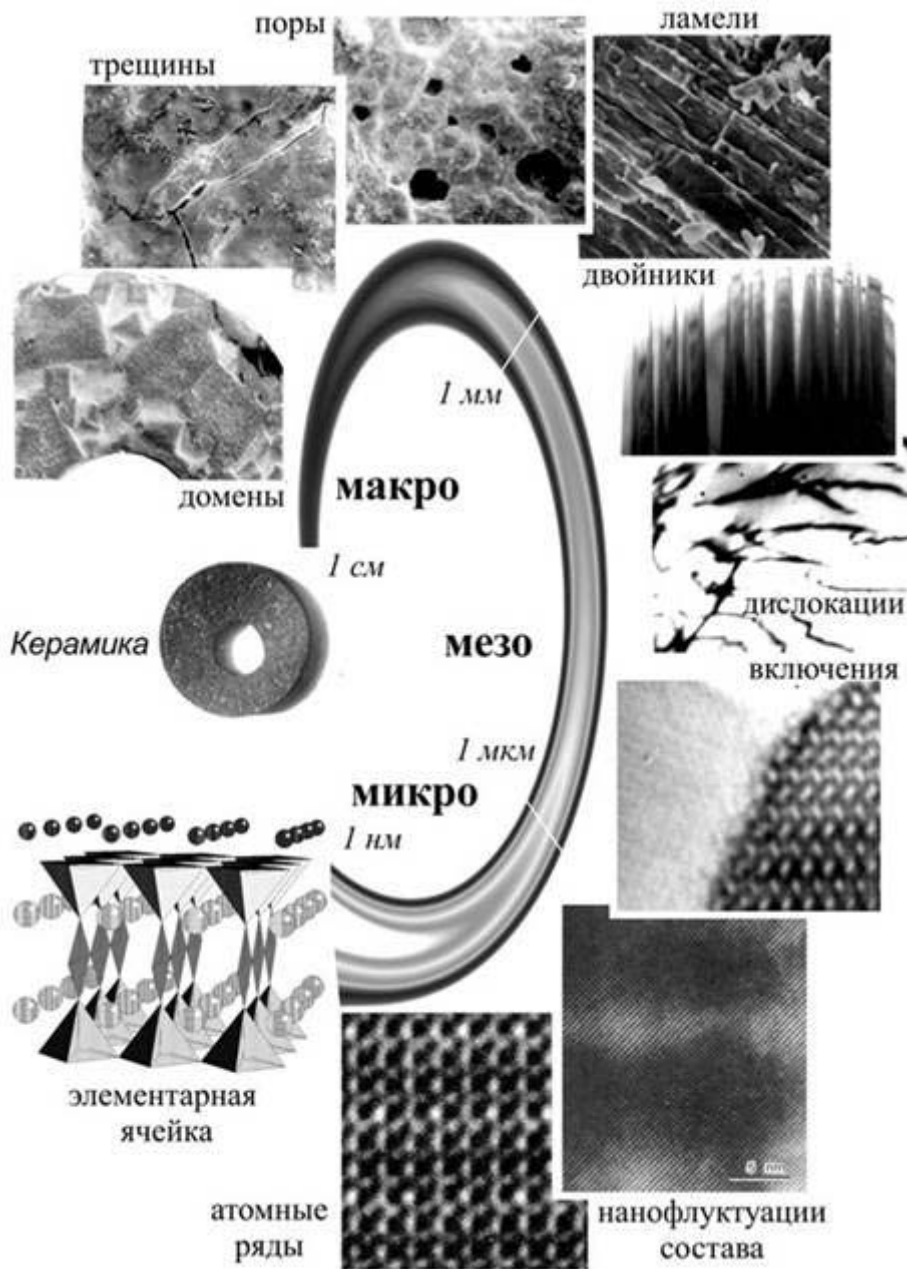
Диффузия

→ Фазовые равновесия = $G(T, x, p_i)$

→ Нестехиометрия = $C(T, p_i)$

T – T – T диаграммы
(Time-Temperature-Transformation)

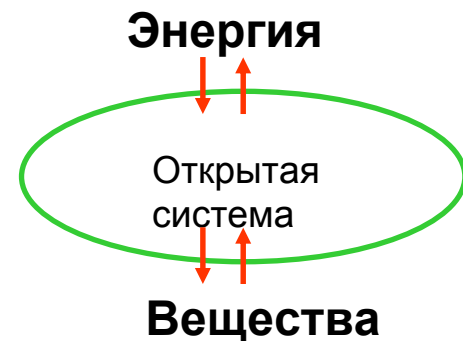
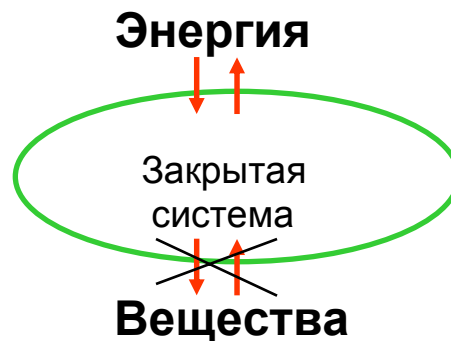
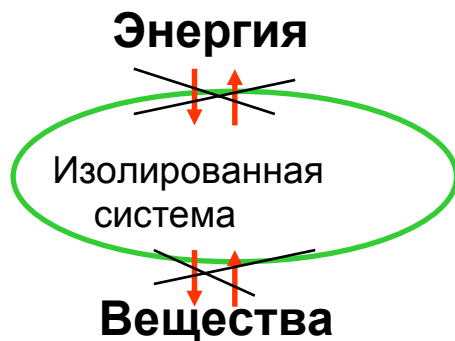
Уровни структуры



★ Иерархическая структура керамических материалов является своеобразной «записью» истории получения материала и предопределяет, как правило, его основные функциональные характеристики:

МАТЕРИАЛ =
ФАЗА + «ДЕФЕКТЫ»

Различные типы систем



$$dS = d_e S + d_i S$$

$$d_i S > 0$$



$$\frac{d_e S}{dt} = 0$$

$$dS = d_i S > 0$$

Движущая
Сила $\rightarrow 0$



$$\frac{d_e S}{dt} \neq 0$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$$

$$T \Delta S > \Delta H$$



$$P = \frac{d_i S}{dt} > 0$$

$$dS/dt = d_e S/dt + d_i S/dt$$

Если $d_e S/dt < 0$
и $|d_e S/dt| \gg P$,
 $dS/dt \ll 0$

Консервативная
самоорганизация

Диссипативная
самоорганизация

Изолированная система

Направление любого физико-химического процесса определяется характером взаимодействия системы с окружающей средой.

$$dS/dt \geq 0$$

Стремление к **увеличению энтропии-**
самопроизвольность процессов

... смешение, растворение, взаимная диффузия,

... смешение и разделение газов,

... загрязнение и очистка обособленных веществ

(необратимость процессов)

Закрытая система

- процессы самопроизвольны, если $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$,
т.е. $T\Delta S > \Delta H \rightarrow \Delta S > \Delta H/T$

При $\Delta S < 0$ возможна **консервативная самоорганизация**.

- ... кристаллизация (полигонизация)
- ... спекание, рекристаллизация в поликристаллических системах
- ... образование магнитных и ферроэлектрических доменов,
«FeO» \rightarrow Fe + Fe₃O₄ ($t < 570^\circ\text{C}$), (обратимость)
магнитные домены при охлаждении (Fe, 760°C)
- ... мартенситные превращения (упорядочение, сегрегация)
- ... “FeO” + Al₂O₃ = FeAl₂O₄ $\Delta S = -17\text{Эе}$, а если продолжить
нагрев? необратимость...
- ... спинодальный распад, ГТС, СВС
- ... полимеризация
- ... образование дендримеров

Разупорядочение

	$T_{пр.}, K$	$\Delta S, Дж/моль \cdot K$
AgJ	419	14.5
Ag₂S	452	9.3
LuF₃	1230	20.4

... обратимость

... антиструктурное разупорядочение

... шпинели нормальные \rightarrow смешанные

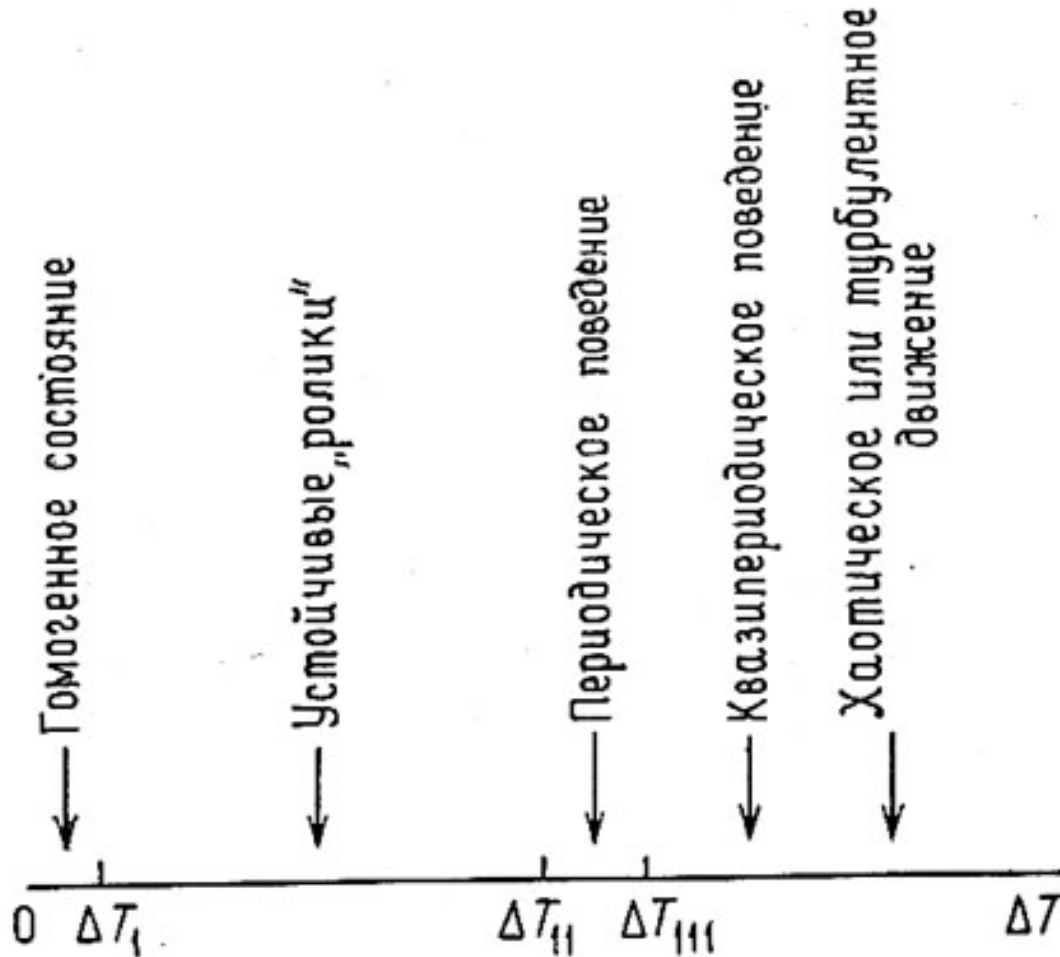
... бронза Cu – Sn

... принцип Вейла – $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 + O_2$
(легирование оксидом титана)

Открытая система

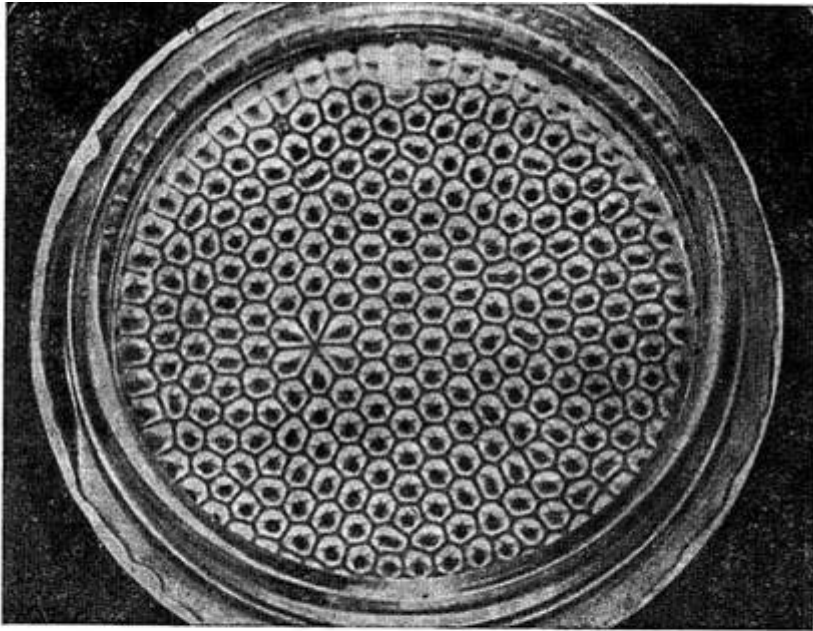
- ... $dS/dt \ll 0$, возможная **диссипативная самоорганизация**
 - ... Поведение фотонов в лазерах
 - ... Поведение жидкости в турбулентных системах, ячейки Беннара
 - ... Волны в плазме
 - ... Динамика биологических популяций
 - ... Химические колебательные реакции (Белоусов-Жаботинский)

Упорядочение/ячейки



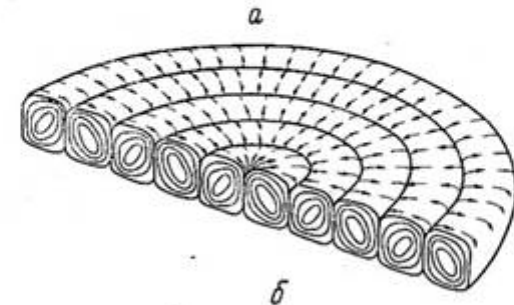
Последовательность перехода к организованным структурам для жидкого гелия.

Ячейки Беннара



Самоорганизация жидкостей. Силиконовое масло равномерно подогрето снизу. В присутствии алюминиевого порошка на верхней поверхности, контактирующей с воздухом, можно наблюдать конвекционные ячейки Бенна (по Nicolis G., Dewel G., Turner J. W., Order and Fluctuations in Equilibrium Nonequilibrium Statistical Mechanics, с разрешения John Wiley and Sons, Inc.: снимок предоставлен E. L. Koschmieder).

Вид сверху



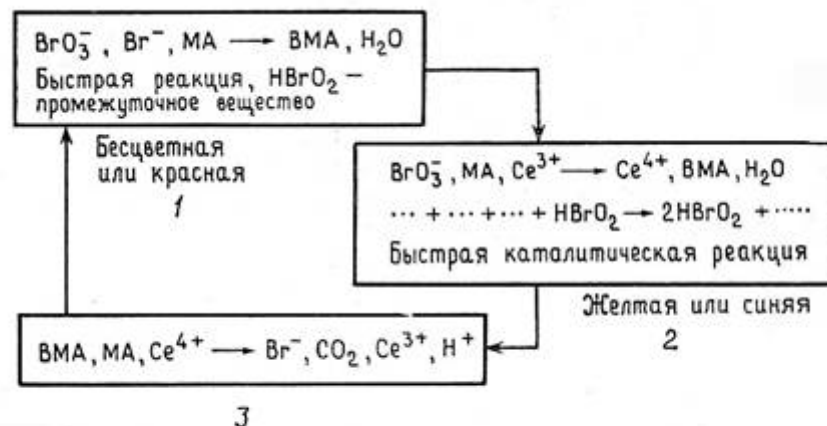
Слой жидкости находится между двумя горизонтальными пластинками с разной температурой (холодная и горячая пластинки). При пороговом значении разности температур ΔT_1 появляются устойчивые конвективные ячейки, имеющие форму роликов. Соседние «ролики» вращаются в противоположных направлениях (по Velarde M. G., Normand C., 1980, с разрешения Scientific American).

Строение

Реакция Белоусова-Жаботинского



олновой фронт, распространяющийся от беспорядочно разбросанных пейсмейкеров (снимок предоставлен А. Rasault и С. Vidal).



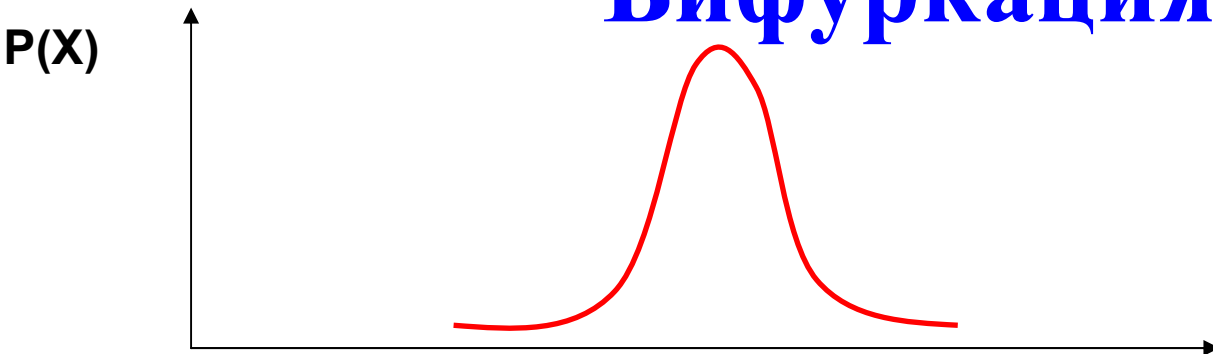
Основные промежуточные вещества колебательной реакции БЖ
Механизм реакции БЖ включает не менее двадцати элементарных стадий, которые на схеме разбиты на три группы.

«Химические часы» - тонкий слой - волны

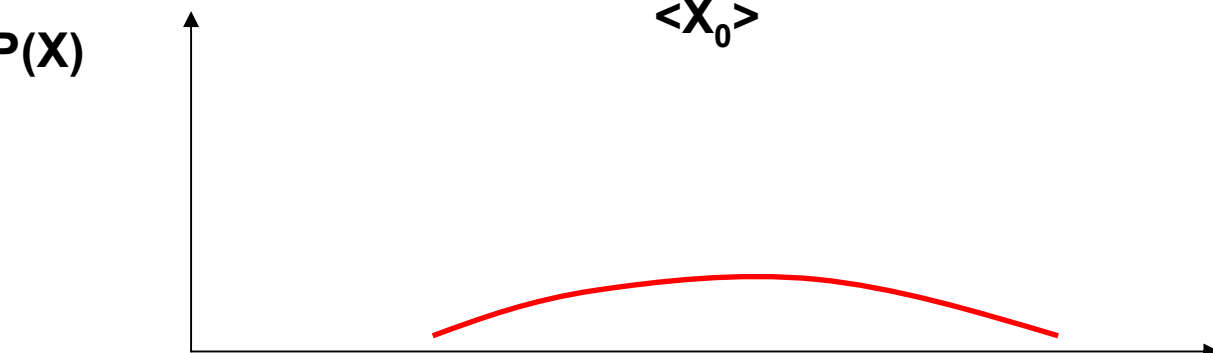
Условия появления ДСО и ДХ

- Отклонение от равновесного состояния должно превышать определенную величину, т.е. система должна находиться **за бифуркационной** областью
- Объем системы должен быть достаточно велик, чтобы обеспечивать наличие незатухающих **флуктуаций**
- В системе должна существовать **положительная** обратная связь

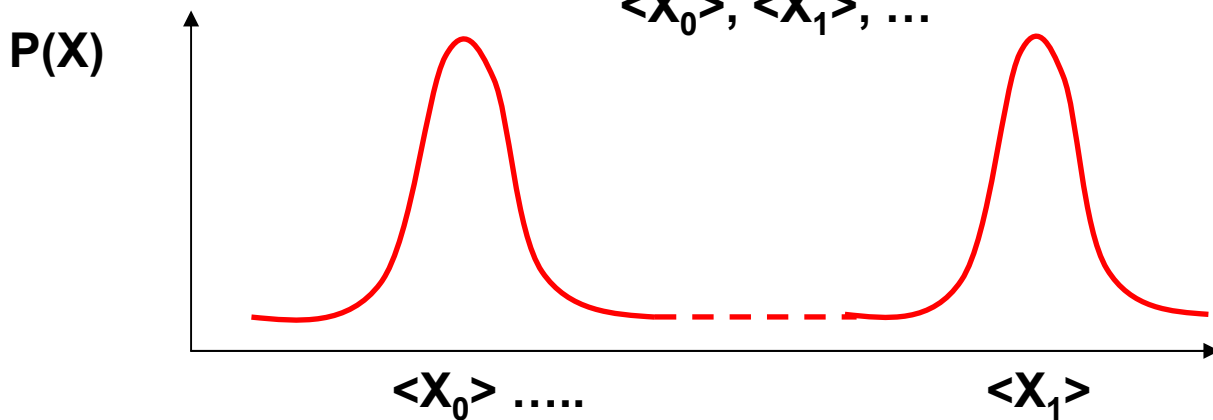
Бифуркация



Закон больших чисел – единственная средняя величина
(ДО точки бифуркации)



Туннелирование, выбор любого среднего значения из бесконечного набора значений, «сканирование» с помощью флуктуаций
(точка бифуркации)



Переход в одно из новых состояний
(ПОСЛЕ точки бифуркации)

Бифуркация

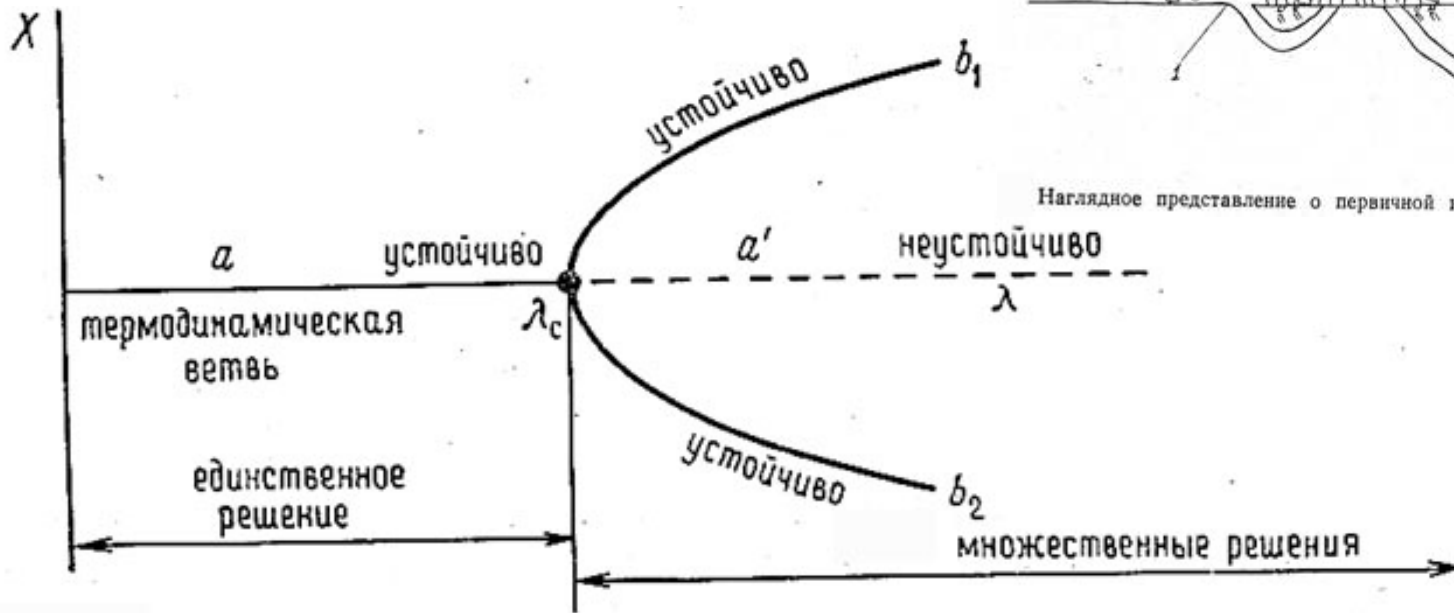
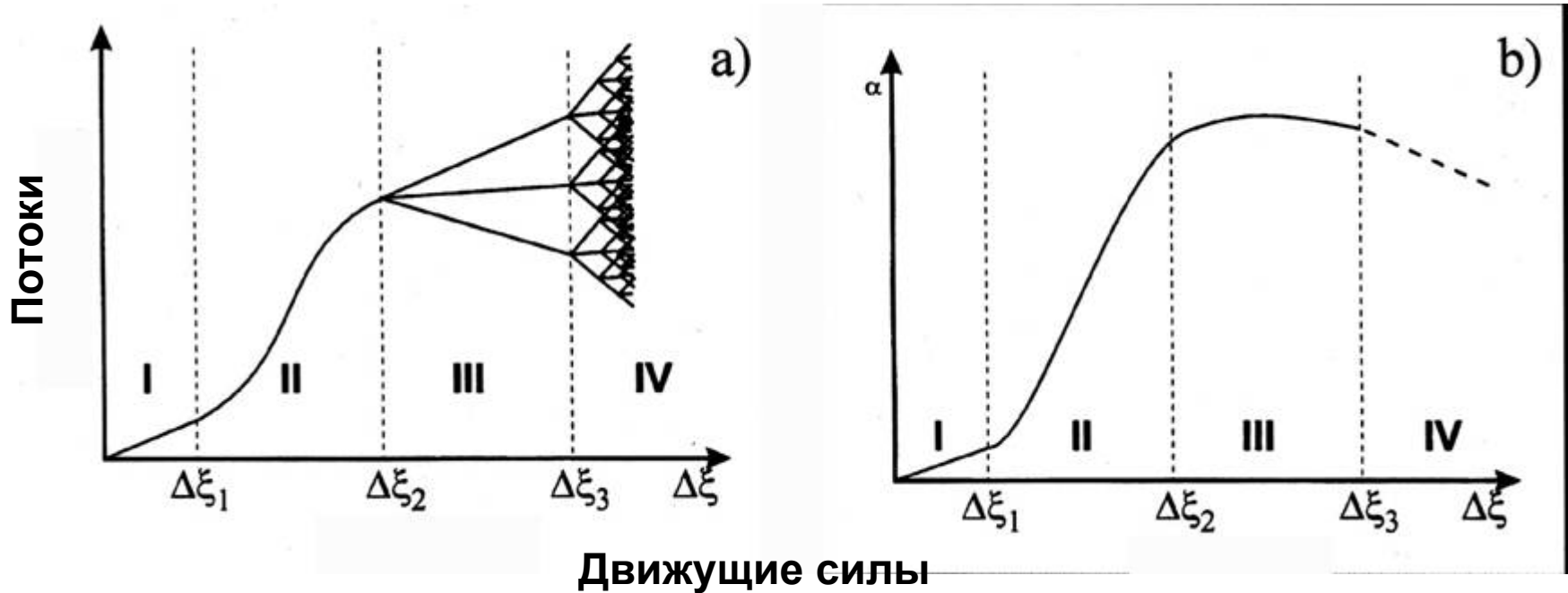


Диаграмма бифуркации, показывающая влияние изменения управляющего параметра на переменную состояния X . Единственное решение (a), соответствующее термодинамической ветви, теряет устойчивость при λ_c . При этом значении управляющего параметра появляются новые ветви решения (b_1, b_2), которые в данном случае устойчивы.

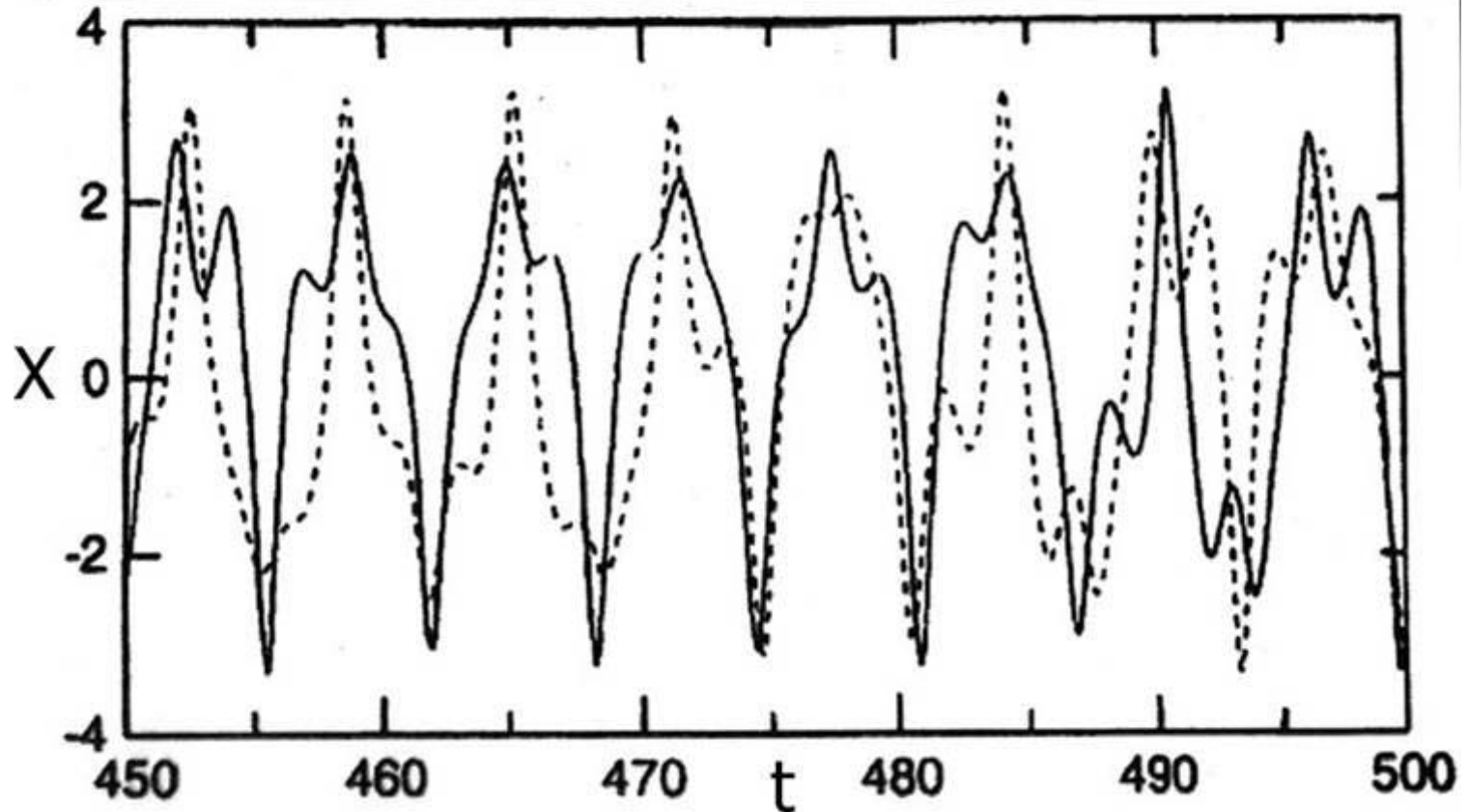
Детерминированный хаос



- 0** – «абсолютный» хаос
- I** - обратимость
- II** - нелинейное поведение
- III** – бифуркации (>2 управляющих параметров)
- IV** – переход к детерминированному хаосу

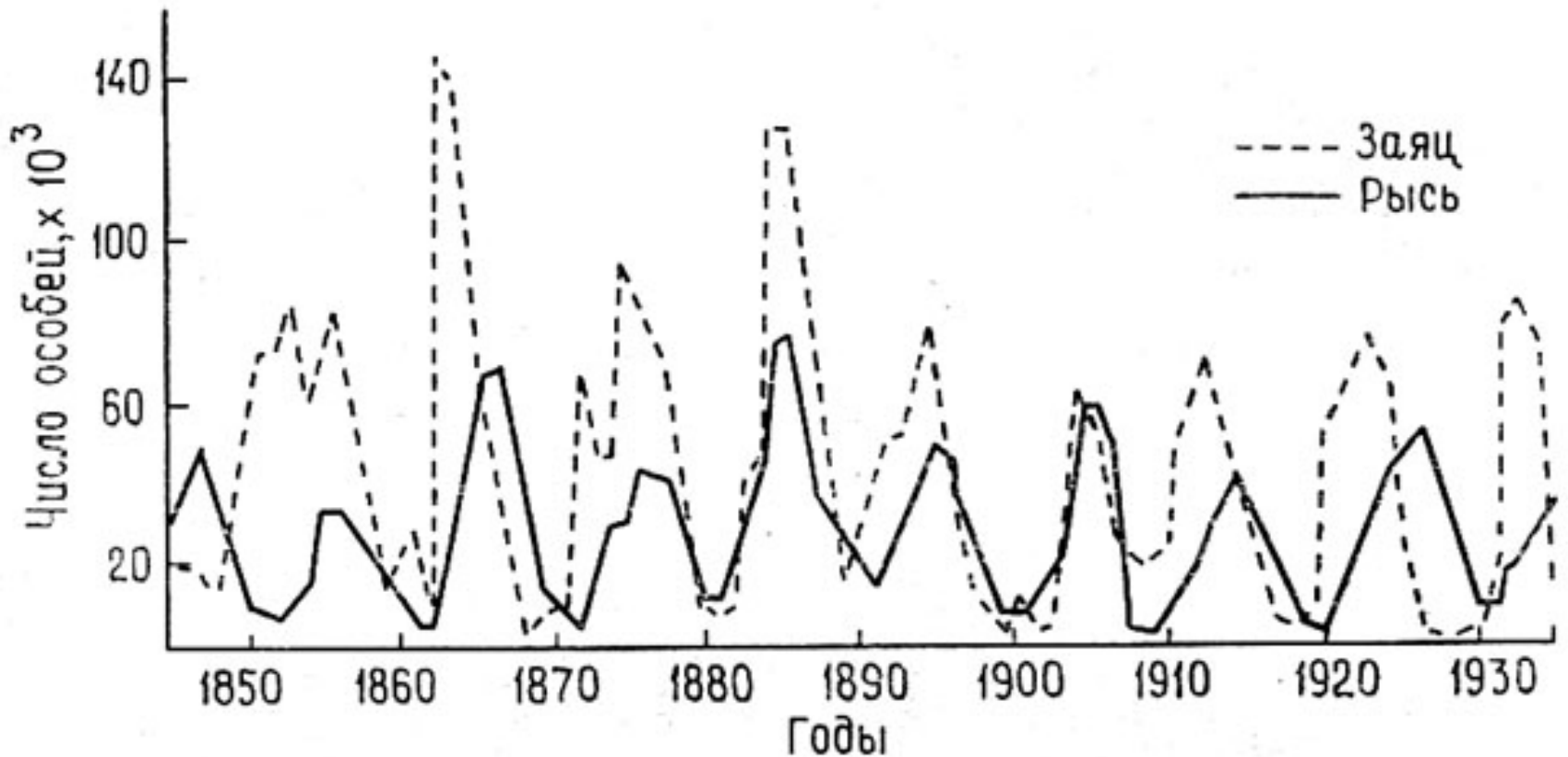
Осциллятор Дюффинга

$$d^2x/dt^2 + 0.05 dx/dt + x^3 = 7.5 \cos(t)$$



Даже малое изменение аргумента приводит к кривой другой формы

Хищник-жертва



Колебания в численности популяций хищника (рыси) и его добычи (американского зайца-беляка) (по *McLulich D. A.*, 1937).

Модель Лоттка-Вальтера

Подходы СО и ДХ

Подходы СО и ДХ позволяют:

- С единых позиций объяснить многие разрозненные наблюдения в области создания и функционирования материалов,
 - Предложить принципиально новый путь получения материалов в форме ДС,
 - Улучшить традиционную керамическую технологию,
 - Дать рекомендации, облегчающие получение материалов с воспроизводимыми свойствами.
- ✓ *сам прекурсор или последний твердофазный интермедиат, из которого непосредственно формируется целевой твердофазный продукт, должен быть в идеале **композитом**, состоящим из высокоомогенной аморфной матрицы и нанотемплата, обеспечивающего необходимое направление массовой кристаллизации*

Предпочтительные реагенты

- Стехиометрические молекулярные соединения
- Неорганические комплексы
- Твердые растворы изоструктурных бинарных солей $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cu}$)
- Криохимически гомогенизированные соли (а также другие методы химической гомогенизации: RESS, пиролиз аэрозолей, золь-гель...)

Предпочтительные приемы синтеза

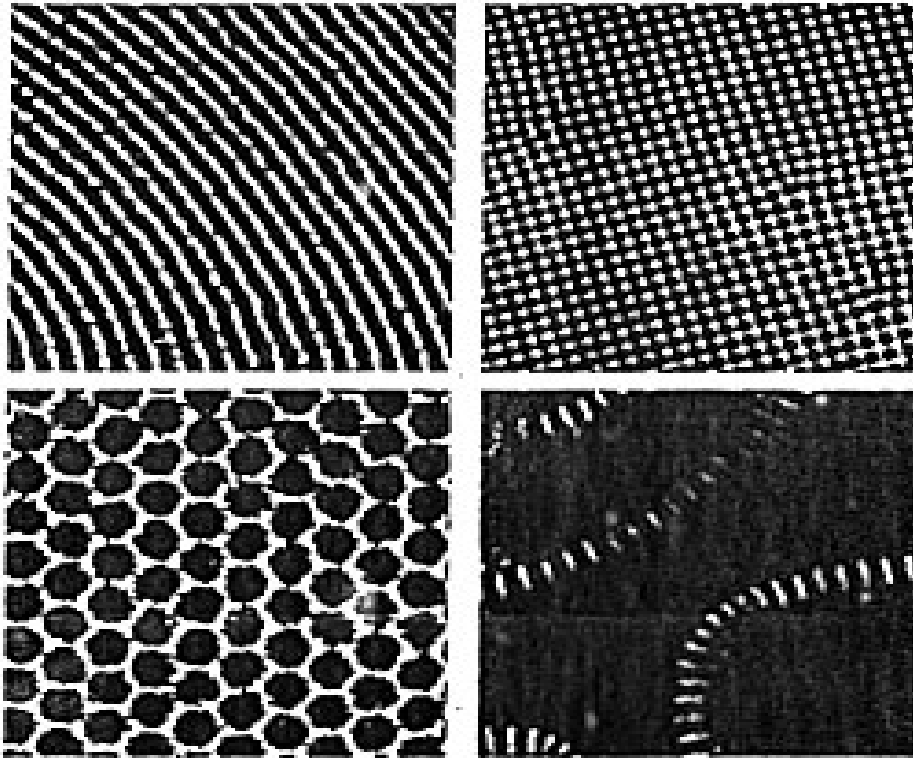
- Высокая воспроизводимость свойств реагентов (см. пред. слайд)
- Короткий путь от реагентов к конечному продукту (получение $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при приложении импульсов тока в 2000 А продолжительностью несколько миллисекунд)
- Предотвращение кристаллизации промежуточных фаз (закалка расплава, замораживание раствора солей)
- Контроль эволюции системы путем введения темплата в виде кристаллов-затравок или подложки для эпитаксиального роста пленок
- Подавление хаоса с использованием петли обратной связи

Минералы



Яшма

Диссипативные структуры как материалы



- Клеточные структуры вибропрессованных порошков
- Псевдомоноткристаллы, выращенные из движущихся суспензий

Соотношение взаимности Онзагера

При термодинамическом равновесии обобщенные силы обращаются в нуль и, следовательно, не будут больше вызывать никаких потоков ($J_i=0$). Поэтому естественно предположить, что если мы подвергнем систему действию слабых сил или градиентов, то *вблизи* равновесия возникнут пропорциональные им слабые потоки, а возникающая при этом неравновесность не повлияет за собой слишком больших изменений свойств системы по сравнению с теми свойствами, которые наблюдались в равновесном состоянии. Посредством изящного математического приема может быть найдена линейная зависимость между силами и потоками вблизи состояния термодинамического равновесия. Так как вблизи равновесия обобщенные силы остаются достаточно слабыми, потоки J_i можно разложить в степенной ряд Тейлора по X_i и рассмотреть только первый и второй члены этого ряда, а вклады третьего и последующего членов пренебречь:

$$J_i = J_i^{\text{равн}} + \sum_l \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_l} \right)_{\text{равн}} X_l + \dots \quad (4.16)$$

По определению $J_i^{\text{равн}}=0$, и поэтому уравнение (4.16) принимает вид

$$J_i = \sum_l \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_l} \right)_{\text{равн}} X_l \quad (4.17)$$

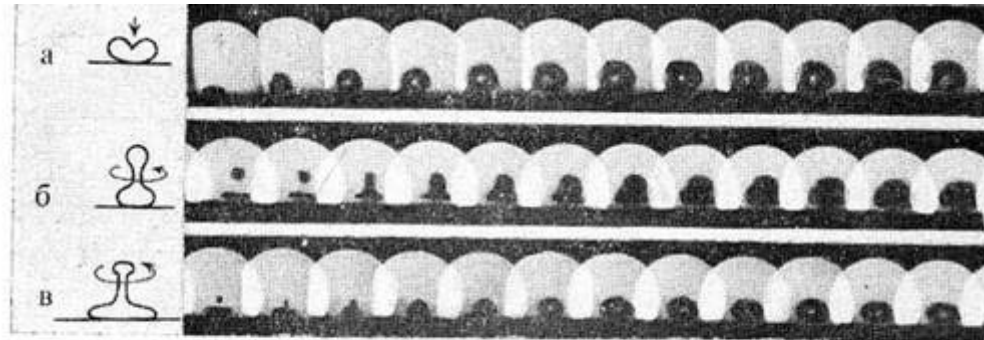
Таким образом, при малых отклонениях системы от термодинамического равновесия потоки J_i могут быть представлены в виде линейных функций обобщенных термодинамических сил X_i , что определяет область линейности необратимых процессов. Коэффициенты пропорциональности в уравнении (4.17) рассчитываются в равновесном состоянии. Обычно их обозначают как L , где $L = (\partial J_i / \partial X_l)$, и называют *феноменологическими коэффициентами*. С учетом этого обозначения уравнение (4.17) можно переписать в виде

$$J_i = \sum_l L_{il} X_l \quad (4.18)$$

Коэффициенты L_{ii} называются *прямыми (несопряженными) коэффициентами*, они отражают тот факт, что в данном потоке действует своя же собственная сила (например, градиент какой-либо величины внутри потока). Когда два индекса различны (L_{il}), коэффициенты называются *сопряженными*, и в этом случае они означают, что сила l генерирует поток i .

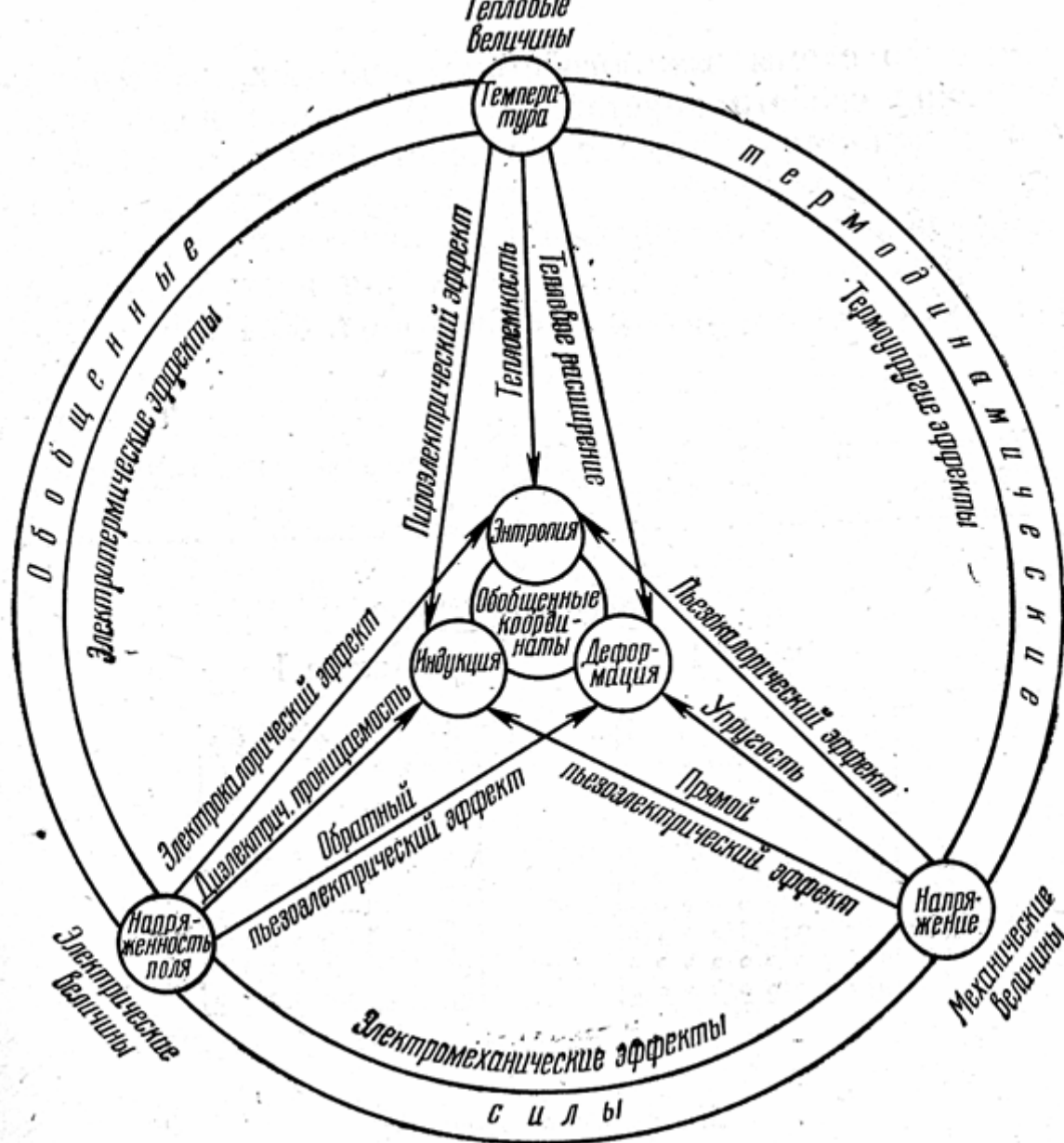
L_{ii} - прямые коэффициенты, ii
 L_{ij} - корреляция между
 обобщенными силами, $i <> j$

**Синергизм влияния различных ф/х
 воздействий – генерация
 «коррелирующих»
 потоков при существовании
 ненулевых сопряженных
 коэффициентов.**



Кинограммы процесса сжатия одиночных пузырьков в 60%-ном водном растворе глицерина на воздухе при частоте ультразвука 20 кГц (интервал между кадрами 1,6 мкс, частота киносъемки 625 000 с⁻¹, последовательность кадров — справа налево)

Схема взаимодействия тепловых, электрических и механических явлений в кристаллах



Ю.И.Сиротин,
М.П.Шаскольская
«Основы кристаллофизики»
М.:Наука, глав. ред. ф.-м. лит.
1979

Определения

- **Эволюция** – трансформация систем, связанная с их развитием во времени и пространстве
- **КСО** (консервативная самоорганизация) – результат эволюции системы в направлении изменения *энергии Гиббса*,
- **ДСО** (диссипативная самоорганизация) - результат эволюции системы в направлении изменения *энтропии*.
- **Равновесные структуры** образуются при незначительном отклонении от равновесия, а **диссипативные структуры** образуются и *сохраняются* в сильно неравновесных условиях благодаря интенсивному обмену веществом и энергией с окружающей средой.
- **Геоэволюция** и **биоэволюция** (переход от неживого к живому) – сложные процессы, включающие *как КСО, так и ДСО* (М.Лен), причем во времени доля КСО падает, а доля ДСО растет. Чем сложнее система, тем сильнее процессы обмена веществом и энергией, то есть скорость гео- и биоэволюции.
- ... **Геомимикрия** (гидротермальный синтез минералов (Александров))
- ... **Биомимикрия** (биокерамика)

Литература

1. Ю.Д.Третьяков, Ю.Г.Метлин «Фундаментальные физико-химические принципы в неорганическом материаловедении», ЖВХО, т.36, н.6, 1991,с.265
(подробное обсуждение всех принципов!)
2. Ю.Д.Третьяков, Ю.Г.Метлин, «Проблемы и перспективы развития материалов», ЖВХО, т.36, н.6, 1991, (введение к номеру)
3. Г.Николис, И.Пригожин, Познание сложного, М.:Мир, 1990, 341 с.
4. А.Баблюяц, Молекулы, динамика и жизнь, М.:Мир, 1990, 373 с.
5. В.С.Иванова, А.С.Баланкин, И.Ж.Бунин, А.А.Оксогоев. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994.